

CARACTERIZACION FISICOQUIMICA Y TÉRMICA DE ALMIDON DE ARROZ EN EL DESARROLLO DE UN MATERIAL DE PARED PARA SU USO EN MICROENCAPSULACIÓN

Márquez Gómez, M(1)., Galicia García, T(1)., Márquez Meléndez R(1)., Quintero Ramos, A(1)., Ruiz Gutierrez, M(1)., Gutierrez Méndez, N(1)., Salmerón Ochoa, I(1)., Lardizabal Gutierrez, D (2)., Vega Rios, A (2)., Mendoza Duarte, M. E (2)., Estrada Moreno, I. A (2)

(1)Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua. Campus Universitario NoI. Chihuahua, Chih., México. C.P 31125., (maymarquezg@gmail.com). (2) Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) Chihuahua, Chih.

Resumen

En el presente proyecto se aisló, hidrolizó y modificó almidón de arroz para crear un material de pared resistente para su uso en la posterior microencapsulacion.

Almidón de arroz nativo, hidrolziado y modificado fue caracterizado y comparado en sus propiedades fisicoquímica y térmicas con almidón de arroz comercial.

Diferentess tipos de materiales de pared han sido ampliamente utilizados en tecnicas de microencapsulacion, sin embargo, el uso de almidón de arroz es propuesto debido a su bajo costo, gran disponibilidad y su capacidad de formar agregados esfericos.

Los resultados mostraron un efecto de la hidrólisis y la modificación de almidón nativo, mediante la cual se le proporciona una mayor funcionalidad lo que lo hace util en la formulación de un material de pared para su uso en el secador por aspersion para la elaboracion de microcápsulas.

Introducción

La microencapsulacion es el empaquetamiento de un materias sólido, líquido o gaseoso dentro de un material de pared (Martínez-Bustos et al., 2009) el cual proporciona proteccion en contra de humedad, oxidacion, temperatura, volatilizacion y reduccion en la pérdida de sabores permitiendo la liberación del contenido de la microcapsula a niveles controlados bajo condiciones específicas (Parra Huerta, 2011).

Los materiales más comunmente utilizados para llevar a cabo microencapsulacion son hidrocoloides, dextrinas, lipidos, emulsificantes (Dziezak, 1989), goma acacia (Santos et al., 2005), gelatina, proteina de soya, caseina, quitosano, alginato de sodio y carragenina, sin emabrgo, el precio de la mayoría de estos materiales es elevado. (Alfadelta, 2013).

El almidón es uno de las principales materias primas utilizadas en la industria farmaceutica y nutricional debido a su elevada disponibilidad y bajo costo.

El principal componente de los granos de arroz es el almidón (70-80%) el cual se encuentra en el endospermo del grano (Chen et al., 1998) y presenta propiedades fisicoquimicas similares a las presentes en la caseina (Chandi et al . 2007).

El almidón de arroz tiene la ventaja de desarrollar agregados esféricos (Oluwatooyin, et al., 2003) los cuales presentan una consistencia porosa lo que les proporciona una

mayor interacción con otras materias primas presentando una mejor cobertura y protección cuando se utiliza como material de pared en la elaboración de microcapsulas (Santos et al, 2005) proporcionando estabilidad, retención y conservación de aceites esenciales, colorantes y saborizantes a un precio menor que los productos comerciales (Santos et al., 2005; Mali et al., 2005).

Metodología

Aislamiento de almidón de arroz

A la harina de arroz previamente obtenida se le adicionó una solución al 0.25% de NaOH a 25°C en una relación 1:6 (w/v) y se mantuvo bajo agitación constante por 1 hora. Transcurrido este tiempo, se neutralizó a pH 7 con una solución de HCL al 10%. La suspensión fue posteriormente centrifugada a 4000 rpm por 15 min y el almidón sedimentado fue secado en un secador con circulación de aire a 40 °C por 12 h. Una vez obtenida la muestra seca, ésta fue molida hasta obtener un tamaño de partícula de 250 µm .

Hidrolisis de almidón

El almidón obtenido fue hidrolizado con una solución de HCl al 3.4% en una relación al 30% de sólidos a 50°C por 6 horas. Transcurrido este tiempo, se ajustó el pH a 5 con una solución de NaOH al 10% y se centrifugó a 4000 rpm. El sedimento fue secado en un secador con circulación de aire a 45°C por 12 horas para luego ser molido hasta obtener un tamaño de partícula de 250 µm.

Modificación del almidón

Se ajustó la humedad de 500 g de almidón a 22% para posteriormente adicionar 5.5 g de anhídrido acético. Se almacenó por 12 h y transcurrido este tiempo, 50 ml de una solución de NaOH al 10% fue adicionada para ajustar el pH a un rango de entre 8.5 y 9. Después del mezclado, la muestra fue procesada en un extrusor de laboratorio (Brabender, Germany) manteniendo las temperaturas en 60, 80 y 100°C en las zonas 1, 2 y 3 respectivamente. El extruido obtenido fue molido a un tamaño de partícula de 250 µm.

Caracterización

Contenido de humedad (AOAC), color (Martínez, 2007), índice de absorción de agua e índice de solubilidad de agua IAA e ISA, respectivamente (Murúa-Pagola et al., 2009), Calorimetría Diferencial de Barrido (Coello-Garcés, 2012), viscosidad máxima (Rodríguez-González, et al., 2004), Análisis Termogravimétrico (ASTM E1131) y análisis de textura fueron llevados a cabo para caracterizar el almidón de arroz.

Resultados y Discusiones

Los valores obtenidos del análisis de color, % de contenido de humedad, IAA, ISA y viscosidad máxima del almidón antivo, comercial, hidrolizado y modificado son reportados en la Tabla 1.

Table 1. Physical characterization of rice starch

Análisis	Comercial	Nativo	Hidrolziado	Modificado
L*	93.33 ± 0.008	97.443 ± 0.21	81.448 ± 0.01	90.196 ± 0.61
a*	-0.084 ± 0.01	-0.460 ± 0.02	-0.058 ± 0.02	-0.614 ± 0.015
b*	-0.250 ± 0.00	3.336 ± 0.00	3.494 ± 0.00	7.066 ± 0.019
Índice de blancura	93.832 ± 0.05	86.126 ± 0.24	70.792 ± 0.06	67.156 ± 0.59
Humedad	11.430 ± 0.18	7.82 ± 0.16	5.893 ± 0.25	12.063 ± 0.02
IAA	1.87 ± 0.02	2.32 ± 0.02	1.986 ± 0.03	2.162 ± 0.007
ISA	0.0058 ± 0.0	0.19 ± 0.00	0.0158 ± 0.00	0.014 ± 0.005
Viscosidad (Pa.s)	79.47 ± 4.96	231.7 ± 22.43	0.0143 ± 0.002	0.0289 ± 0.008

Valores representan la media y la desviación estandar (±) de 5 replicados.

Color

El almidón nativo mostró una mayor luminosidad en comparación con el almidón comercial, el hidrolziado y el almidón modificado, lo que indica que la material prima no presenta semillas salvajes que pueden proporcionar una tonalidad rojiza o grisacea.

Estas diferencias se deben al proceso de aislamiento, hidrolisis y extrusión del almidón. El almidón nativo presentó un ligero valor con tendencia al amarillo dado por los valores de b* y una diferencia de 7 unidades en el índice de blancura en comparación con el almidón comercial por lo tanto esta tonalidad se vio igualmente reflejada en el almidon hidrolziado y modificado y se debe principalmente a la variedad de arroz de cada muestra, la heterogeneidad de los granos y al tratamiento térmico y mecánico al que fue expuesto.

Contenido de humedad

El almidón comercial presentó un contenido de humedad mayor que el almidon nativo e hidrolziado pero menor que el almidón modificado, esta diferenciia entre tratamiento se debe principalmente a las condiciones durante el proceso (cantidad de reactivo, temperatura, tiempo de secado). Mientras más bajos sean estos valores, existe una menor probabilidad de contaminaicon microbiana principalmente de hongos. Morales (2011) reportó valores de humedad de 9.91 - 11.05 % en dos variedades diferentes de arroz.

IAA e ISA

El índice de solubilidad y absorción de agua puede ser utilizado como un indicador del grado de modificacion del almidón mediante tratamientos termomecánicos (Rodríguez-Sandoval, et al., 2011) siendo así, valores altos de absorción indican que más agua es absorbida por el almidon resultando en una menor solubilidad. El almidón comercial presentó una menor capacidad de absorción de agua lo que se ve reflejado en sus propiedades mecánicas (viscosidad).

Los valores de IAA e ISA en el almidón comercial y nativo están estrechamente relacionados con los reportados por Murua-Pagola et al (2009). Harper (1992) reportó que en base a las condiciones de proceso en el equipo de extrusión, ocurre la formación de productos con elevada solubilidad lo que se ve reflejado en los valores de ISA del almidón modificado (0.014). La hidrólisis disminuyó estos valores (19%) en comparación con el almidón nativo. Vasanthan et al. (2001) reportó que la hidrolisis ácida rompe la estructura cristalina de los polimeros de almidon reduciendolo a moléculas más pequeñas, este comportamiento está relacionado con una disminución en la viscosidad entre el almidón nativo y el hidrolziado.

Viscosidad máxima

El almidón hidrolizado mostró una menor viscosidad comparada con el almidón nativo, este comportamiento es adecuado para la posterior modificación del almidón y su aplicación en el secador por aspersion. Lii et al (2003) reportó valores de viscosidad obtenidos en dos variedades de arroz sub especie indica (KSS7) y japónica (Tnu67) donde los valores presentados a 1500 segundos y 25°C son de 400 y 200 Pa*s. Murúa-Pagola (2009) reportó que en la hidrólisis ácida, los valores de viscosidad máxima disminuyeron, presentando una menor viscosidad cuando el almidón es gelatinizado debido a que los polimeros de almidón de bajo peso molecular disminuyen sus capacidades de humectacion.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Los valores de gelatinización del almidón nativo y comercial (76.4°C y 66.76°C) muestran similitudes a los reportados por Morales (2011) en dos variedades de arroz subespecie Indica (75.37°C) y subespecie japonica (66.39°C). Zhou et al. (2003) reportó una entalpia de gelatinizacion para la subespecie japonica de 7.5-8.5 J/g, con similitud con el almidon comercial, a diferencia del almidón nativo en el cual el valor de la entalpia fue de 4.51 J/g, similar a los reportados para subespecies indicas (Morales, 2011) de 4.16 J / g, por lo que las diferencias en ambos almidones se debe al tipo de almidon utilizado (relación amilosa-amilopectina) presente en cada variedad (Tan et al., 2009).

El almidon hidrolizado presentó una disminución en la temperatura de inicio (T_o) y de gelatinización (T_p), en comparación con el almidón nativo (Tabla 2), lo cual es indicativo de un menor uso de energía necesario para la ruptura de la estructura del almidón, efecto de la hidrolisis (cristales más pequeños e imperfectos) en la estructura del almidón nativo.

El almidón comercial presentó la mayor cristalinidad (10.58 ± 10.53) por lo tanto, mayor energía es requerida para romper los cristales los cuales son mayores y de más uniforme tamaño (Paredes-López et al., 1994).

La temperatura de gelatinizacion en el almidón nativo (76.41 ± 0.084) indica una estabilidad interna mayor en el gránulo de almidón, lo que se asocia con una menor presencia de amilosa y mayor presencia de regiones cristalinas dentro del gránulo que requieren menor temperatura de calentamiento, lo que se refleja en los valores de entalpía (4.51 ± 0.24) (Alvis et. al 2008). Esto mismo es observado en el almidón modificado con la mayor temperatura de gelatinizacion y la menor entalpía.

Tabla 2. Temperaturas y entalpías de gelatinización

Almidón	T_o (°C)	T_p (°C)	T_e (°C)	ΔH° (Jg^{-1})	I_g (°C)
Comercial	61.78 ± 0.22	66.76 ± 0.24	72.36 ± 0.82	8.00 ± 0.85	10.58 ± 1.05
Nativo	72.10 ± 0.04	76.41 ± 0.08	80.12 ± 1.53	4.51 ± 0.24	8.02 ± 1.48
Hidrolizado	67.04 ± 0.19	74.92 ± 0.19	81.11 ± 0.0	4.0 ± 0.056	14.06 ± 0.19
Modificado	75.46 ± 0.31	81.94 ± 0.09	88.77 ± 0.18	3.83 ± 0.04	13.12 ± 0.12

Los valores representan la media y la desviación estandar (\pm) de 2 repeticiones. T_o = temperatura de inicio, T_p = temperatura de pico, T_e = temperatura final, ΔH° entalpía de gelatinización, I_g = Intervalo de gelatinización

Análisis de Textura

Se llevó a cabo con la finalidad de obtener un gel más resistente. Los resultados de dureza, adhesividad, elasticidad y cohesividad se muestran en la Tabla 3.

Table 3. Valores del análisis de textura para el almidón nativo, hidrolizado y modificado.

Almidón	Dureza (N)	Adhesividad (N.m)	Elasticidad	Cohesividad
Nativo	0.2785 ± 0.05	-0.0215 ± 0.00	0.8488 ± 0.05	0.595 ± 0.12
Hidrolizado	5.8928 ± 1.55	-0.1366 ± 0.09	0.702 ± 0.23	0.3164 ± 0.07
Modificado	0.2912 ± 0.13	-0.0127 ± 0.00	0.7785 ± 0.03	0.3275 ± 0.07

Los valores representan la media y la desviación estándar (\pm) de 3 repeticiones.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo con la finalidad de determinar la pérdida de humedad con respecto a la temperatura y así apreciar la funcionalidad del producto final así como examinar los cambios en la estabilidad térmica.

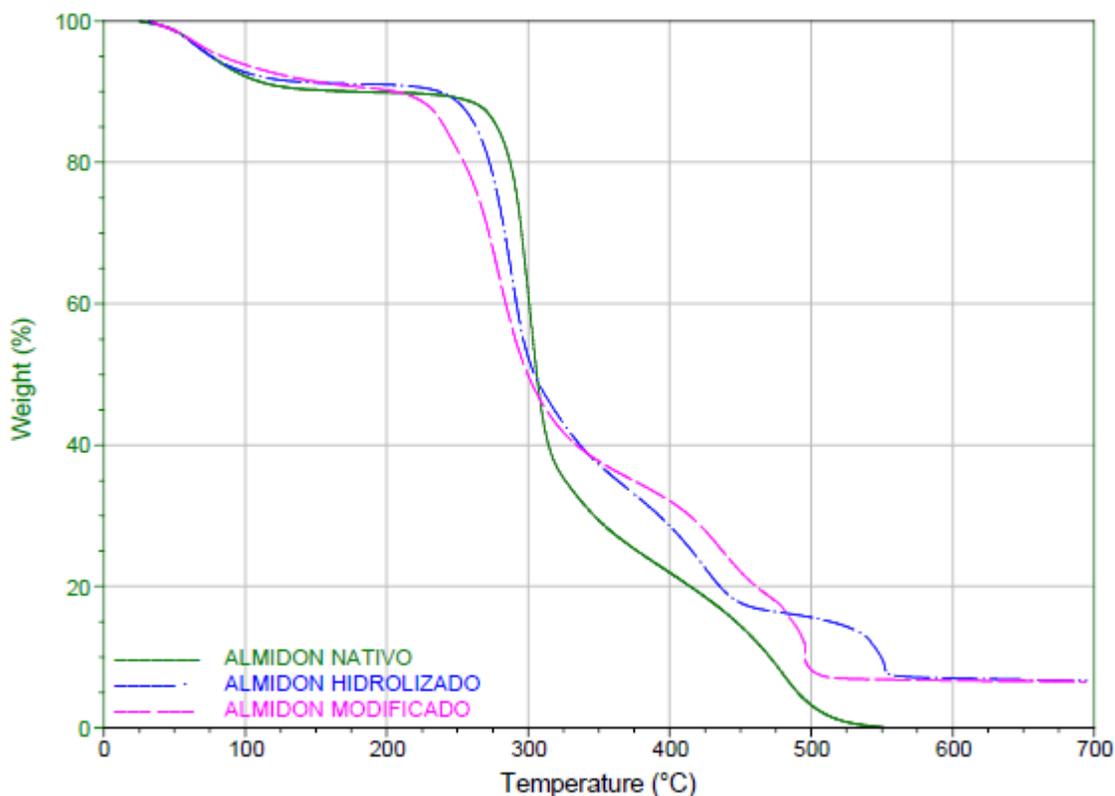


Fig 1. Termograma de almidón nativo, hidrolizado y modificado

La descomposición térmica de biopolímeros es presentada en tres etapas. La primera es atribuida a la pérdida de agua que ocurre a un rango de temperatura de entre 27-150°C. La segunda etapa contiene el almidón, esta etapa comienza aproximadamente a 280°C con una mayor descomposición alrededor de los 338°C. La última etapa comprende los componentes inorgánicos, las cenizas que pueden estar presentes en el biopolímero y que se descomponen a temperaturas superiores a los 400°C (Rendón-Villalobos et.al., 2011).

La pérdida de humedad en todos los almidones es similar, una pérdida ligeramente mayor se observó en el almidón nativo. Lo mismo es observado en la segunda etapa, alrededor del 48% fue perdido, mientras que para el almidón hidrolizado y modificado la pérdida de masa es menor, de 41 a 39%. Esto se observa en la temperatura de inicio la cual es menor en el almidón modificado. Esto es debido a la modificación química y térmica que sufre el almidón nativo y, por lo tanto, hay menos grupos hidroxilos expuestos los cuales son susceptibles a la degradación, disminuyendo así mismo la pérdida de peso (Rendón-Villalobos et.al., 2011).

Conclusiones

Fue posible aislar, modificar y caracterizar el almidón de arroz. Los resultados mostrados confirman el uso de almidón de arroz como material de pared debido a que presenta características deseables para desempeñar este papel en la microencapsulación.

Referencias Bibliográficas

- [1] Alvis, A., Vélez, C. A., Villada, H. S., & Rada-Mendoza, M. (2008). *Información tecnológica*, 19(1), 19-28. [2] Chandi, G.K., Sogi, D.S. (2007). *Journal of Food Engineering* 79: 592-597.
- [3] Chen, H., Siebenmorgen, T. J. and Griffin, K. (1998). *Cereal Chemistry*. 75: 560-565.
- [4] Coello, V., & Garcés, C. (2012). Tesis De Grado De La Escuela Superior Politécnica Del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
- [5] Dziezak, J.D. (1989). *Food Technology*, 43(4): 164-179.
- [6] Harper, J. (1992). Eds. R.J. Alexander, H.F. Zobel AACC. USA
- [7] Lii, C.Y., Tomasik, P., Hung, W.L., Lai, V.M. (2002). *Food Hydrocolloids*, 16, 35-45.
- [8] Martínez-Bustos, F., Murúa-Pagola, P.B., Beristain-Guevara, C.I. (2009). *Journal of Food Engineering* 91: 380-386.
- [9] Martínez, O.L. (2007). Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana. Jalapa, México.
- [10] Morales M. (2011).. Tesis de Maestría. IPN. Yautepec, Morelos, México
- [11] Murúa-Pagola, B., Beristain-Guevara, C.I., Martínez-Bustos, F. (2009). *Journal of Food Engineering* 91: 380-386.
- [12] Oluwatooyin, F., Osundahunsi, Tayo, N., Fagbemi, Ellina Kesselman., Eyal Simón. (2003). *Journal Agriculture Food Chemistry*, 51: 2232-2236.
- [13] Paredes-López, O., L. A. Bello-Pérez, and M. G. López. (1994). *Food Chemistry*. 50:414-417. [14] Parra Huerta, R. (2010). *Revista de la Facultad Nacional de Agronomía de Medellín*, 63(2): 5669-5684.
- [15] Rodríguez Sandoval, E., Fernández Quintero, A., Alonso Alcalá, L., & Ospina Patiño, B. (2011) *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*, 19(19), 17-30.
- [16] Santos, A.B., Fávaro-Trindade C.S., Grosso, CRF. (2005). *Ciência e Tecnologia Alimentaria Campinas*, 25(2): 322-326.